

原创研究型文章

低温等离子体抛光技术在芯片材料加工中的研究进展

闫辉[†],薛爽[†],郭佩文[†],贺家乐,王光宁,曾银龙,郄龙飞,王瑞雪^{*}

北京化工大学,北京市100029,中国

- *通讯作者: 王瑞雪, wrx@mail.buct.edu.cn
- † 闫辉、薛爽和郭佩文为共同第一作者。

引用格式

闫辉, 薛爽, 郭佩文, 等. 低温等离子体抛光技术在芯片材料加工中的研究进展. 清洁能源科学与技术. 2024; 2(4): 226.

https://doi.org/10.18686/cncest226 Yan H, Xue S, Guo P, et al. Research progress of low-temperature plasma polishing technology in chip material processing (Chinese). Journal of Clean Energy Science and Technology. 2024; 2(4): 226. https://doi.org/10.18686/cncest226

文章信息

收稿日期: 2024-09-05 录用日期: 2024-11-06 发表日期: 2024-11-21

版权信息



版权 © 2024 作者。

《清洁能源科学与技术》由 Universe Scientific Publishing 出版。本作品采用知识共享署名 (CC BY) 许可协议进行许可。

https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

English edition of this article is available online at https://cae.usp-pl.com/index.php/cest/article/view/26 3

摘要:低温等离子体抛光技术利用其高度电离的特性,能够精确去除芯片材料表面的微小缺陷和杂质,提高芯片材料的平整度和光洁度,减少机械损伤和亚表面损伤,同时具有较高的材料去除率。本文综述了等离子体抛光技术在芯片材料加工领域的应用现状、优势及其局限性。具体探讨了等离子体辅助抛光(PAP)、等离子体化学气化加工(PCVM)、等离子体电解处理辅助抛光(PEP-MP)和等离子体选择刻蚀(PASE)等工艺技术的原理及应用,分析了其优势与局限性,最后对等离子体芯片抛光技术的发展进了展望,旨在为芯片制造工艺的持续改进和微电子产业的未来发展提供有益参考。

关键词:低温等离子体抛光芯片材料;等离子体辅助抛光(PAP);等离子体电解处理辅助抛光(PEP-MP);等离子体化学汽化加工(PCVM);等离子体选择刻蚀技术(PASE)

1. 前言

芯片作为现代科技的核心元件,具备高集成度、高可靠性、高速度和低功耗等理想特性,凭借其优异性能和不断提升的制造工艺,在能源领域发挥着至关重要的作用。例如,在太阳能电池中,芯片技术用于电能转换,大幅提高了光电转换效率 [1]; 在智能电网中,芯片用于电能的储存和调节,实现了电力系统的高效管理和优化 [2]; 在可再生能源系统中,芯片用于电池管理系统,确保了电池的安全性和高效利用 [3,4]。此外,芯片还支持能量收集和能量管理系统,提高了能源的利用率和稳定性。近年来,芯片正在推动清洁能源领域的发展,为实现可持续发展的目标提供了强有力的支持。

芯片材料是构成整个半导体芯片基本结构的原材料,需要将其制备成高质量晶圆,以达到固定和承载的关键作用 [5]。随着应用需求的增加与科技的不断发展,芯片材料也在持续进步和创新 [6]。芯片材料的发展历程了以下几个阶段:第一代为以硅和锗等为代表的单元素半导体,其中硅基半导体因其优良的半导体特性、高稳定性、高产量、低成本及成熟的加工技术,广泛应用于计算机等电子产品。第二代为以砷化镓(GaAs)为代表的 III-V 族化合物半导体,因其高电子迁移率和优异的光电性能,适用于 5G 通信、光电子器件(如LED、激光器等)。第三代为以氮化镓(GaN)、碳化硅(SiC)为代表的宽禁带半导体 [7–9],具有高击穿电压、高热导率等特性,适合于高功率、高温环境下的射频器件 [10–12]。第四代是以金刚石、氮化铝为代表的超宽禁带材

料和以锑化镓(GaSb)为代表的超窄禁带材料,凭借其极高的硬度和热导 率,在承受高热量和高压力的环境中具有很好的稳定性和耐用性。从最初的芯 片原材料到最终的芯片产品,要进行芯片设计、晶圆生产、芯片封装及芯片测 试四个工艺流程。随着芯片尺寸的不断缩小和集成度的提高,芯片所包含的功 能和电路愈加复杂,对其制备工艺提出了更加严苛的要求 [13-15]。晶圆生产 过程中需要精确控制多个工艺步骤,如光刻、刻蚀、抛光、掺杂和薄膜沉积等 工艺,且这些工艺必须在微米甚至纳米级别的精度下进行,对晶圆裸片的表面 质量要求极高[16,17]。然而,晶圆裸片生产过程中自然形成的表面缺陷和粗糙 度限制了芯片性能的进一步提升。晶圆裸片的制备工艺流程主要包括锭生长、 切片、打磨、抛光和封装几个关键步骤 [18], 如图 1 所示。首先, 通过高温方 式将原材料合成生长成锭, 通过线切割的方式将其切片变薄, 进而通过研磨去 除切割和其他表面磨损而留下的标记和缺陷,并消除切片过程中引入的内应 力,后续通过抛光使其达到高质量表面状态,确保晶圆表面没有多余的材料或 缺陷,最终将其真空密封后运送到后续工艺场景中。其中,抛光工艺可以有效 去除表面的不良氧化物和杂质,显著减少晶圆表面的缺陷,实现芯片表面高精 度的平整性和光洁度,从而提高整个制造过程的良品率和器件性能。 抛光过程 中往往会遇到诸如材料选择性、表面损伤和抛光速率等问题。因此,发展高效 的抛光技术备受关注。

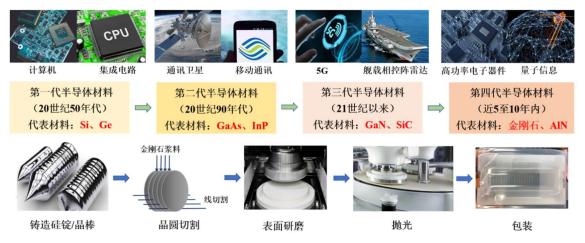


图 1. 芯片应用、材料发展及其晶圆制备工艺流程。

Figure 1. Chip applications, material development and their wafer preparation process.

低温等离子体由放电空间内的气体电离产生,经过一系列物理化学过程生成大量活性粒子。其独特性质使其在微观尺度上具备极高的活性,为等离子体在芯片抛光领域的应用奠定了基础 [19,20]。低温等离子体抛光技术利用这些活性粒子与芯片材料表面发生物理和化学反应,高速运动的电子可以使反应分子激发、电离或断裂成自由基碎片,离子和某些中性原子对基底表面进行刻蚀,还有一些中性原子与自由基在基底表面发生化学反应形成软化层,为后续的机械抛光提供条件。通过等离子体抛光,能够去除微小缺陷和杂质,实现对芯片表面的精细处理,从而提升芯片的表面质量和性能 [21]。

低温等离子体抛光技术不仅可以通过选择性刻蚀晶圆表面,去除纳米级缺陷和杂质,使芯片表面更加光滑和平整,还能显著提高抛光效率,减少处理时间,从而提升生产效率。相比传统的机械抛光,低温等离子体抛光对芯片亚表面的损伤较小,有助于提升芯片的整体性能和可靠性。此外,等离子体技术能够精确控制芯片表面的纳米级粗糙度,这对于提高微电子器件的集成度至关重要。低温等离子体抛光作为一种绿色清洁的加工方式,不需要使用大量化学试剂,减少了有害废弃物的产生,对环境友好。尽管低温等离子体抛光技术已取得显著成果,但仍存在一些挑战,如等离子体加工机床精确控制的复杂性、抛光速率和质量的协同提升等。因此,对低温等离子体抛光技术的深入研究和技术创新,不仅关乎现有芯片制造工艺的优化,也为未来微电子器件制造提出了新的研究课题。

低温等离子体抛光技术在芯片材料加工领域已成为材料科学和微电子制造中的重要研究方向,众多研究人员对其进行了深入探讨,并已发表了相关的综述文章。Li 等 [22]详细介绍了几种用于单晶金刚石(SCD)的抛光方法,主要是各种能量束为基础的直接和辅助抛光技术,如激光抛光,离子束抛光,等离子体辅助抛光,激光辅助抛光,重点突出了不同方法的特点和应用范围。Geng等 [23]综述了平面和曲面上原子和近原子尺度的抛光方法,包括化学机械抛光、等离子辅助抛光、催化剂参考蚀刻、阀盖抛光、弹性发射加工、离子束成形、磁流变抛光和流体喷射抛光,从去除机制、抛光系统和工业应用方面进行了详细讨论。可以看出,现有综述广泛涵盖各种芯片材料抛光技术,讨论不同的技术类型,但未深入探讨等离子体相关技术的具体工艺原理和应用场景。同时,对工艺细节的分析较少,更偏重于技术的广泛性和发展趋势。此外,现有综述仅分析抛光技术在单一材料中的效果,缺少对其他芯片材料的系统对比。

本文从多种芯片材料的角度出发,主要介绍了低温等离子体技术在芯片抛光领域中的应用研究进展,聚焦于四种低温等离子体抛光工艺,详细评述了不同工艺的原理及其在不同芯片材料中的应用,分析并探讨了其优势与现存局限,最后对等离子体抛光芯片的发展进行了展望。相较于更广泛涵盖抛光技术的综述,本文通过详述每种工艺的材料去除速率、表面粗糙度等关键性能,帮助读者理解这些技术在实际应用中的优劣势和调控方法。此外,本文选择了涵盖主流芯片制造需求的四种代表性等离子体抛光技术,展示了它们在硅、碳化硅、氮化镓、单晶金刚石等多种材料上的适用性,不仅为多材料、多工艺的全面性分析奠定了坚实的基础,而且为芯片制造工艺的持续改进和微电子产业的未来发展提供有益的参考。

2. 芯片抛光技术

2.1. 传统抛光技术

随着半导体技术的不断发展,芯片抛光技术也经历了多种工艺的演变和创新。传统的芯片抛光工艺包括机械抛光(Mechanical Polishing, MP)、化学机械 抛光 (Chemical Mechanical Polishing, CMP) 、超声振动辅助抛光

(Ultrasonic Vibration Assisted Polishing, UVAP) 、 电 化 学 辅 助 抛 光 (Electrochemical Assisted Polishing, ECAP) 、磁流变辅助抛光 (Magnetorheological Finishing, MRF) 、光催化辅助抛光 (Photocatalytic Mechanical Polishing, PCMP)以及离子束辅助抛光(Ion Beam Polishing, IBP),如图 2 所示。其中,MP 技术诞生于 19 世纪末,在 20 世纪初期被广泛 应用,最早用于光学和金属材料的表面处理,随后逐步应用到芯片制造领域。 作为最早应用于芯片制造的抛光技术, MP 技术的基本原理为, 通过机械力和 磨料对晶圆表面进行研磨,去除表面粗糙度和缺陷 [24,25]。机械抛光具有操作 简单、成本低廉的优点,但也存在容易造成晶圆表面应力损伤、材料选择性差 等问题,逐渐被更为先进的技术所取代。CMP 技术于 1950 年代初期发明,在 20 世纪 80 年代进入半导体制造工艺,成为集成电路制造中关键的平坦化技术 之一。CMP 技术在机械抛光基础上结合了机械研磨和化学反应,通过抛光液 中的化学成分(如氢氟酸、过氧化氢等)与晶圆表面发生化学反应,生成容易 去除的软质层 [26,27]; 同时抛光垫在一定的压力下与软化后的表面接触,在旋 转或往复运动的作用下,对表面进行机械磨削。通过化学和机械的协同作用, 实现对材料表面的平坦化和高精度抛光 [28,29]。CMP 技术在提高抛光精度和 减少表面损伤方面表现优异,能够达到较宽的材料去除率(material remove rate, MRR, 500~5000 nm/h)、较低的表面粗糙度(R_a, 0.5~2 nm)以及良好的处 理均匀性(Uniformity, ±2~5%),广泛应用于现代芯片制造中。

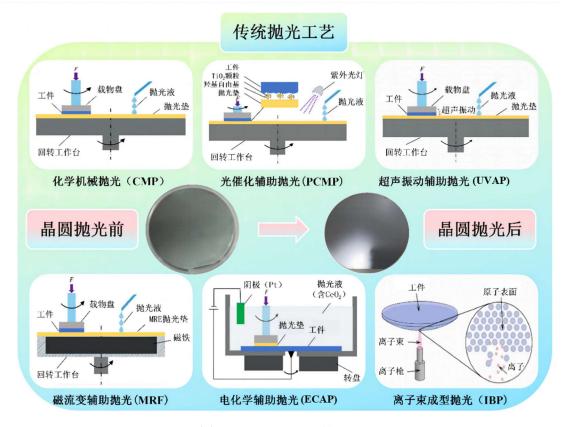


图 2. 传统芯片抛光技术。

Figure 2. Conventional chip polishing technology.

尽管 CMP 技术在半导体制造中广泛应用并取得了显著成效,但仍存在一 些问题和局限性[30]。CMP工艺需要复杂的抛光液和抛光垫,并且抛光液的配 制和废液处理成本较高。此外,尽管 CMP 在大面积晶圆上的均匀性较好,但 在微观尺度上的均匀性控制仍然存在困难,特别是在处理高深宽比结构时。随 着集成电路的复杂性和功能密度的不断提高,多层互连结构变得越来越重要, 虽然 CMP 可以实现一定的材料选择性,但在多层互连结构中,不同材料的选 择性去除仍然是一个挑战。这些问题促使研究人员探索和开发新的辅助抛光技 术,达到较高的材料去除率、较低的表面粗糙度和良好的处理均匀性,以期取 代或补充 CMP 工艺。UVAP 发明于 1970 年代, 20 世纪 90 年代开始应用于高 硬度材料(如陶瓷和半导体材料)的抛光,以提升材料去除效率和表面质量。 UVAP 通过引入超声振动,可以改善 CMP 工艺中存在的表面损伤和均匀性控 制问题 [31,32]。超声波产生的高频振动可以显著提高抛光液在晶圆表面的流动 性和化学反应速率, 促进抛光颗粒与工件表面的接触, 减少机械力的作用, 降 低表面损伤,从而改善抛光效率(MRR可达 500~5000 nm/h),并保证良好的 表面质量(R_a为 1~5 nm)。ECAP 诞生于 20 世纪初, 20 世纪中叶在金属加工 中得到应用,20世纪末逐渐应用于半导体材料的精密抛光。ECAP 技术利用电 化学原理在抛光过程中产生阳极溶解,同时结合机械摩擦作用来去除材料并实 现表面抛光 [33,34]。在电化学过程中,工件作为阳极,在电解液中发生氧化反 应,使材料表面原子溶解,可以实现材料的选择性去除。机械作用则有助于去 除表面的反应产物和不平整部分,从而获得光滑的表面(Ra为 1~10 nm)。 MRF 发明于 1980 年代, 20 世纪 90 年代中期开始用于光学透镜和半导体晶片的 精密抛光,因其高精度加工效果而迅速得到应用推广。MRF 利用磁场控制抛 光液的流变特性,实现高精度的表面抛光(R_a为 0.1~2 nm) [35-37]。MRF 可 以在纳米级别上控制材料去除量,适用于复杂表面的高精度抛光 [38],但抛光 速率较慢(MRR 仅为 100~500 nm/h)。PCMP 诞生于 2000 年代初期,近年来 逐渐应用于高精度光学表面和某些半导体材料的加工。PCMP 使用的光催化剂 受到光照时,会产生电子-空穴对,这些载流子能够迁移到催化剂表面并与水 分子或有机物反应,生成具有强氧化性的自由基,这些自由基可以加速材料表 面的化学反应,从而提高抛光效率(MRR 可达 500~2000 nm/h) [39,40]。同 时,光催化反应还可以减少化学试剂的使用,降低环境污染。IBP 发明于 1960 年代,20世纪80年代后期开始在半导体和高精度光学领域使用,适用于平坦 度要求极高的工艺。作为一种直接处理方式, IBP 通过调控离子束精确控制材 料的去除量,实现高选择性和高精度的表面抛光(Ra可达 0.1~1 nm),适用于 处理高深宽比结构和复杂表面,但材料去除率较低(MRR 仅为 50~500 nm/h) [41]。不同抛光工艺的性能指标对比如表1所示。

表 1. 不同芯片抛光工艺性能指标。

Table 1. Performance indicators of different chip polishing processes.

工艺类型	影响因素	材料去除率 (MRR, nm/h)	表面粗糙度 (Ra, nm)	处理均匀性 (±%)	优点	缺点	参考文献
机械抛光 (MP)	机械力、磨料 颗粒	0.698~1.3	0.291~2	±10~20%	工艺简单,成 本低	表面损伤较大, 材料选择性差	[24,42]
化学机械抛光 (CMP)	机械力、化学 反应、抛光液 成分	0.104~1.3	0.067~0.452	±2~5%	高效,表面质 量好,均匀性 好	工艺复杂,成本 高,废液处理困 难	[26,27, 31,43–46]
超声振动辅助 抛光(UVAP)	超声波频率和 振幅、抛光液	0.96~3.57	0.083~1.448	±5~10%	高效去除率, 表面损伤小	工艺复杂,设备 成本高	[31,47]
电化学辅助抛 光(ECAP)	电压、电流密 度、抛光液成 分	3~10	0.1~0.5	±5~15%	材料选择性 好,表面损伤 小	工艺复杂,需要 精确控制电化学 参数	[33,34]
磁流变辅助抛 光(MRF)	磁场强度、抛 光液的磁流变 特性	5.6~5.88	0.3~0.84	±1~3%	高精度,适用 于复杂表面	工艺复杂,磁流 变液成本高	[35,48]
光催化辅助抛 光(PCMP)	光强、催化剂 类型、抛光液	0.238~0.95	0.054~0.489	±5~10%	环保,减少化 学试剂使用	需要光源和催化 剂,工艺复杂	[39,49,50]
离子束辅助抛 光(IBP)	离子束能量和 剂量、角度	-	0.1~0.804	±1~3%	高选择性,高 精度,适用于 高深宽比结构	设备成本高,工 艺复杂,处理时 间长	[41,51,52]

2.2. 等离子体芯片抛光技术

尽管传统的芯片抛光技术均能够去除表面的凸起部分,使表面达到要求的 平整度和光滑度,然而,这些传统的抛光方法仍存在一些局限性。由于基片的 高强度、高硬度和化学稳定性,大多数依赖表面氧化作用的处理方法对基片的 化学反应作用弱,生成软化层的速率较低,导致 MRR 较低。此外,抛光液和 磨料等化学试剂的使用也会带来环境问题。因此,高效且绿色环保的低温等离子体抛光技术备受关注,这种新兴技术利用低温等离子体的高活性粒子对芯片表面进行精细处理,有望克服传统抛光工艺的诸多缺陷,解决加工质量和抛光效率之间的不协调问题。

鉴于各种低温等离子体芯片抛光技术具有不同的特点,本节从等离子体的不同应用层面展开综述,对等离子体辅助抛光(Plasma Assisted Polishing, PAP)、等离子体电解处理辅助抛光(Plasma Electrolytic Processing-Mechanical Polishing, PEP-MP)、等离子体化学汽化加工(Plasma Chemical Vaporization Machining, PCVM)以及等离子体选择刻蚀(Plasma Assisted Selective Etching, PASE)等相关技术进行详细阐述。其中,PAP与PEP-MP属于辅助抛光技术,通过等离子体直接改性基底表面或通过等离子体电解反应生成软化层,后续再通过机械抛光完成处理;PCVM 和 PASE 属于直接抛光技术,利用等离子体的刻蚀作用直接对基底完成处理,无需后续机械抛光工艺。低温等离子体抛光技术分类及原理如图 3 所示。

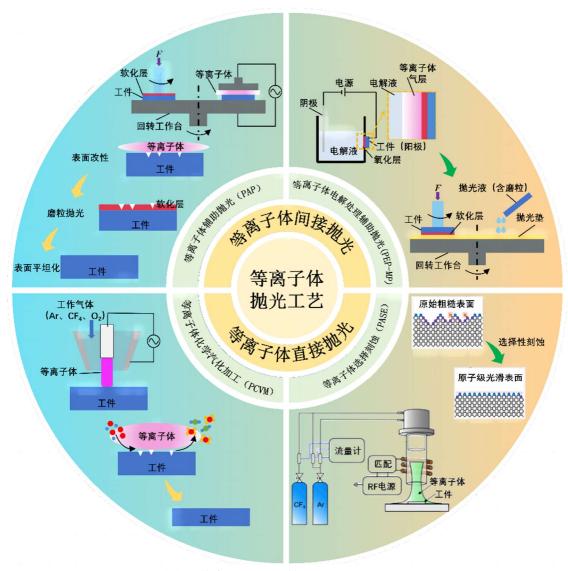


图 3. 等离子体抛光技术分类及原理。

Figure 3. Plasma polishing technology classification and principles.

此外,芯片抛光领域中还有其他等离子体抛光技术,例如等离子体辅助集群磁流变抛光加工技术(Plasma-Assisted Cluster Magnetorheological Polishing, PACMP)和反应原子等离子体加工技术(Reactive Atomic Plasma Processing, RAMP)。其中,PACMP 技术是一种结合等离子体辅助效应和磁流变抛光的技术,能够在精确控制下实现材料表面的微细加工。该技术在芯片制造过程中,特别是对于复杂形状的微纳米结构表面,有助于提高加工精度并减少表面缺陷。RAMP 技术则是通过引入高反应性的原子等离子体进行材料的化学去除,适用于芯片制造中需要高选择性和低损伤的场景,能够更有效地实现材料的去除和精细图案化。本文选择重点讨论 PAP、PEP-MP、PCVM 和 PASE 四种技术,主要基于其在芯片制造中的广泛应用和现有文献中的研究深度。这四种技术在材料去除速率、表面光洁度、加工效率等方面表现优异,具有代表性和较高的技术成熟度,涵盖了不同的应用场景,从而能够反映当前低温等离子体抛光技术的发展现状和主流趋势。

2.2.1. 等离子体辅助抛光 (PAP)

PAP由 Yamamura 于 2010 年首次提出 [53], 该技术将等离子体表面改性与机械研磨相结合,利用等离子体产生的高能量高活性粒子对基底表面进行改性,结合机械研磨工艺,从而实现高效、低损伤的抛光效果。

(1) PAP 技术的原理

芯片材料可以主要有以下几种: 硅(Si)、碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)、氮化铝(AlN)以及单晶金刚石(Single Crystal Diamond, SCD)等。这些材料在芯片制造中具有不同的应用场景和要求,因此,针对不同材料使用的 PAP 工艺的原理也有所不同,如表 2 所示。

表 2. 不同基底材料的 PAP 工艺。

Table 2. PAP process for different substrate materials.

基底材料	表面硬度(HV)	等离子体 工作气体	加工原理	参考文献
硅 (Si)	~ 1150	氢或氟系气体	基底表面生成氢化硅或氟 化硅	[54]
碳化硅(SiC)	~ 2500	含氢或含氧气体	基底表面产生碳化物或氧 化物	[54–57]
氮化镓(GaN)	~ 1400	氯系或氟系气体	基底表面生成氯化镓或氟 化镓	[58]
氮化铝 (AIN)	~ 2100	氟系气体	基底表面生成氟化铝	[57]
单晶金刚石 (SCD)	~ 10000	氧系气体	抛光板表面氧化	[25,59–61]

对于硬度较高的几种材料,如 Si、SiC、GaN、AIN,通常使用氧基、氟基或氯基等离子体对其表面进行改性,改性过程中基底表面发生化学反应生成软化层,新生成的软化层硬度远低于原基底的表面硬度,后续通过软磨料对基底表面进行机械抛光。由于 SCD 具有极高的硬度和化学稳定性,其抛光过程具有较大挑战。基于此,SCD 的 PAP 工艺另辟蹊径,PAP 对 SCD 的去除机理是等离子体诱导抛光板表面氧化、接触界面化学反应和接触界面磨损。通过等离子体产生·O或者·OH 的自由基,处理抛光盘在其表面形成改性的抛光界面,改性后抛光盘与旋转的金刚石表面相互作用时,会发生化学反应形成复合化学键,在剪切作用下实现 C 原子的去除,从而达到抛光的目的。

• 硬度较高基底

当处理硬度较高的基底(如 Si、SiC、GaN、AIN)时,通常使用等离子体在其表面改性形成软化层,其核心在于等离子体的高能粒子可以与材料表面发生一系列物理和化学反应。形成的软化层更容易被后续的机械抛光去除,等离子体的化学改性和抛光板的摩擦去除同步进行,从而在原子水平上获得光滑的表面而不会损坏基底表面。对于不同的基底材料,在等离子体工作气体中掺杂不同种类的气体,从而控制在其表面发生的反应以及最终生成的软化层产物种类。

如 Deng 和 Yamamura [54], Deng 等 [55], Ji 等 [56]以 SiC 为基底,使用大气压含水蒸气或含氧气的氦气等离子体照射 SiC 表面,如**图 4a** 所示。等离子体中的自由基与 SiC 表面原子反应,将表面氧化为约 80 nm 厚的由 SiO₂ 和 Si-C-O组成的软化层,硬度从 37.4 \pm 0.5 GPa 降低到 4.5 \pm 0.8 GPa,然后使用 CeO₂作为

磨料,通过机械抛光来去除改性层,MRR 约为 80 nm/h,如图 4b 所示。最后,获得了具有阶梯结构的原子级光滑表面,表面粗糙度达到亚纳米级,且没有通过使用软铈磨料引入划痕或晶体学次表面损伤(图 4c)。Sun 等 [57]以 AlN 为基底,采用低压氩气混合四氟化碳等离子体对表面进行处理,实验装置如图 4d 所示。经过 2 h 处理,基底表面氟化改性为氟化铝,极大程度降低了表面硬度,然后通过以陶瓷化结合金刚石作为磨料对其表面进行抛光,如图 4e 所示。抛光过程中氟化铝被去除,获得了表面粗糙度 Sa 为 3 nm 的光滑 AlN 表面,MRR 为 500 nm/h。Deng 等 [58]以 GaN 为基底,采用大气 CF4 等离子体对其表面辐照 30 min,将其表面氟化成为 GaF3 软改性层,表面硬度从 22.7 GPa 大幅降低到 13.9 GPa。随后使用 CeO2 作为机械抛光磨料对氟化改性后的 GaN 表面进行机械抛光,整体流程如图 4f 所示。等离子体辅助抛光 GaN 表面后没有引入划痕,并且得到非常均匀的阶梯式结构(Sz: 0.67 nm, Sq: 0.08 nm)。

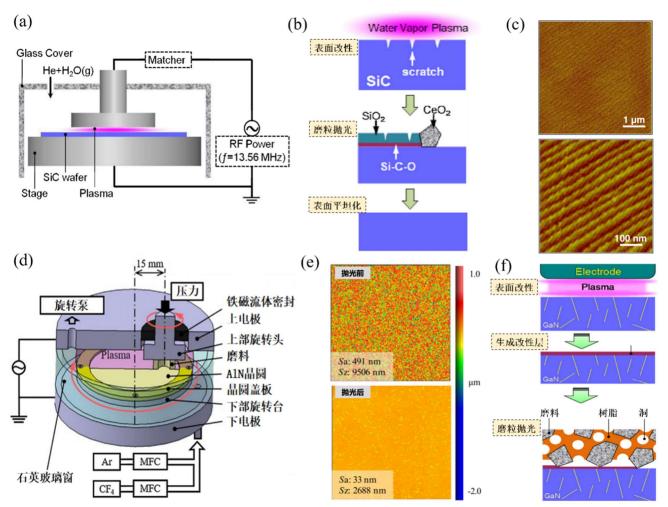


图 4. (a) 等离子体处理 SiC 基底装置 [54]; (b) PAP 处理 SiC 基底机理 [54]; (c) PAP 处理前后的 SiC 表面 [55]; (d) PAP 处理 AlN 晶圆装置 [57]; (e) PAP 处理前后的 AlN 表面 [57]; (f) PAP 处理 GaN 基底机理 [58]。

Figure 4. (a) Plasma treatment of SiC substrate [54]; **(b)** PAP treatment mechanism of SiC substrate [54]; **(c)** SiC substrate's surface before and after PAP treatment [55]; **(d)** PAP treatment of AlN wafer [57]; **(e)** AlN wafer's surface before and after PAP treatment [57]; **(f)** PAP treatment mechanism of GaN substrate [58].

• 硬度极高基底(SCD)

当基底为 SCD 时,通常使用氧基等离子体改性抛光板的方式对其进行间接处理,因此抛光板材料对其抛光效果有着重要影响。Peguiron 等 [59]发现当采用石英玻璃作为抛光板时,二氧化硅和单晶金刚石一起研磨,在单晶金刚石/二氧化硅界面处可以产生比 C-C 键强度更高的 Si-C 键和 O-C 键,通过 Si-C 键之间的吸附和抛光板与单晶金刚石之间的相对运动,可以去除 C 原子,从而抛光单晶金刚石。基于此,Yamamura 等 [60]使用含有水蒸气的氩等离子体处理石英玻璃抛光板,在抛光过程中,石英玻璃表面去除 O 的硅原子可以被等离子体产生的 O 原子快速氧化补充。通过等离子体辐照,MRR 可以从 0.095 μm/h 提升至 2.1 μm/h,是没有等离子体照射的 20 倍。

Luo等 [61]开发了电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)装置改性二氧化硅抛光板,同样实现了 SCD 抛光,如图 5a 所示。ICP 产生大量·OH 自由基,附着在二氧化硅抛光板表面,改性后的抛光板将-OH 转移到单晶金刚石表面。高温等离子体使硅片与单晶金刚石接触界面的温度迅速升高到几百摄氏度,为修复化学键提供了足够的活化能。-OH 在抛光界面发生脱水和缩合反应,形成 C-C、C-O、Si-O和 C-O-Si等化学键,如图 5b 所示。通过 XPS 技术在抛光的单晶金刚石表面上检测到 C1s、O1s 和 Si2p 的三个主要强峰。对应于三个主要强峰面积的化学键与图 5b 中材料去除机理图中描述的化学键一致,如图 5c 所示。由于二氧化硅比单晶金刚石软,在研磨过程中剥离的硅碎片粘附在单晶金刚石表面上。因此,在抛光的单晶金刚石表面上也检测到 Si-Si 和 Si-O 键。通常,C1s 区域决定了单晶金刚石抛光过程中表面化学性质的变化。根据图 5c,C-C 键的结合能相对较弱。此外,-OH 容易吸附在单晶金刚石基体的突起处,而该位置的键能相对较弱,因此可以通过化学机械作用容易地将其去除。因此,单晶金刚石表面上的 C 原子在两个表面的剪切摩擦作用下被去除。

PAP 工艺中后续同样依靠机械抛光工艺,由于 MP 可能会在加工表面上造成划痕或损坏,因此 Luo 等 [25]同样观察了抛光后的 SCD 表面形貌,如图 5d 所示。经等离子体辅助抛光处理 3 小时后获得了非常低的表面粗糙度,Sq 为 0.14 nm,但是仍然在 SCD 表面观察到许多划痕状结构。因此,选择用蓝宝石板作为抛光板,发现抛光后表面无划痕,且表面粗糙度 Sq 为 0.13 nm,如图 5e 所示。相比之下,对于 SCD 抛光时,蓝宝石材料比石英玻璃材料更适合作为抛光板,这是由于蓝宝石抛光盘在等离子体照射下呈超亲水性,同时表面生成 Al-OH 键合基团,随后 SCD 表面 C 原子与抛光板表面羟基通过发生脱水缩合反应生成 C-O-Al,该反应生成的化学键对于石英玻璃板与单晶金刚石表面反应形成 C-O-Si 键,Si-O 键和 O-C 键更为容易去除,因此有利于后续通过单晶金刚石和抛光板之间的相对运动,将单晶金刚石表面碳原子机械去除,如图 5f 所示。

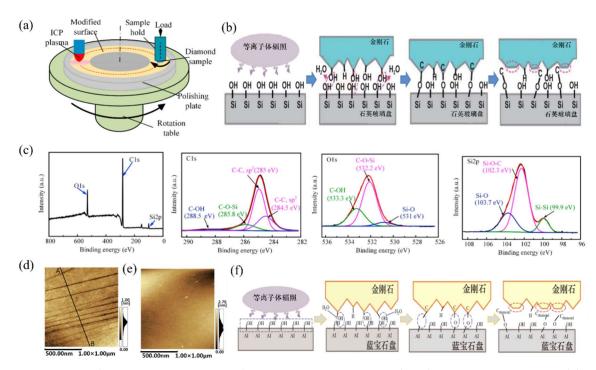


图 5. PAP 处理 SCD 基底 (a) ICP 抛光 SCD 装置 [61]; (b) 以石英玻璃为抛光板时 SCD 的去除机理 [61]; (c) 以石英玻璃为抛光板时 SCD 表面 C1s、O1s 和 Si2p 的 XPS 分峰 [61]; (d) 以石英玻璃为抛光板时 SCD 抛光后的表面形貌 [25]; (e) 以蓝宝石为抛光板时 SCD 抛光后的表面形貌 [25]; (f) 以蓝宝石为抛光板时 SCD 的去除机理 [25]。

Figure 5. PAP treatment of SCD substrate: (a) ICP polishing of SCD [61]; (b) SCD removal mechanism when quartz glass was used as polishing plate [61]; (c) XPS fractionation of C1s, O1s and Si2p on SCD's surface when quartz glass was used as polishing plate [61]; (d) surface morphology of SCD polished with quartz glass as polishing plate [25]; (e) surface morphology of SCD polished with sapphire as polishing plate [25], and (f) removal mechanism of SCD when using sapphire as polishing plate [25].

(2) 不同工艺参数对 PAP 的影响

PAP 技术通过等离子体辐照工件表面,再对工件表面进行机械抛光,实现了对工件表面的精确抛光。然而,PAP 的抛光效果受到多种工艺参数的影响,主要分为前端等离子体改性效果调控以及后端机械抛光的控制。

等离子体改性环节中,通常使用 RF 电源产生高均匀性、高密度及高活性 等离子体。通常来讲,等离子体中包含的活性粒子密度越高,相应的 MRR 也会更高。因此,如何提高等离子体中活性物种密度是研究人员关注的重点。以 SiC 材料为例,Ji 等 [56]发现,以水蒸气作为反应气体的 SiC 表面的 MRR 显著高于以 O_2 作为反应气体的 SiC 表面的 MRR。对比两者等离子体发射光谱(图 6a),以水蒸气作为工作气体电离后会生成强度很高的·OH 自由基(氧化电位 $2.80~{\rm eV}$),比 O_2 电离生成的·O 自由基(氧化电位 $2.42~{\rm eV}$)具有更高的氧化能力,因此以水蒸气作为反应气体的 MRR。

机械抛光作为等离子体改性后端环节,直接决定了抛光效果和成品质量。 影响机械抛光的工艺参数主要包括机械抛光压力和滑动速度,其中,机械抛光 压力决定了抛光盘与基底的接触形式,滑动速度决定了抛光盘与基底的接触频 率。以 SCD 为例,Liu 等 [62]发现不同的机械抛光压力下抛光后的基底表面粗糙度不同。在低抛光压力(62.5 kPa)下,此时材料去除遵循常规机制,各向同性去除作用占主导地位,抛光后的平均表面粗糙度 S_q 约为 0.30 nm;在高抛光压力(350.0 kPa)下,SCD 基板与抛光板接触的面积因为高温高压的作用转化为石墨,同时通过 SCD 基板与抛光板的相对旋转产生的剪切力将新生成的非金刚石层与表面分离,如图 6b 所示。在这个过程中,SCD 基底上的突出区域优先被石墨化和分离,从而产生一个光滑的表面。抛光后的平均表面粗糙度 S_q 约为 0.55 nm。此外,抛光盘转速对 PAP 加工的 SCD 表面质量无明显影响,MRR 随着抛光压力和旋转速度的增加而增加,如图 6c 所示。MRR 最高可达5.3 μ m/h,这是由于增加了抛光板和 SCD 基板之间的刮擦频率而实现的。

此外,等离子体辐照会引入一些小的峰谷,抛光盘的机械研磨作用也会在基底表面留下划痕。因此,在抛光工艺的早期阶段,基底表面是粗糙的。当抛光时间足够长时,PAP的抛光质量才能满足使用要求。Luo 等 [25]研究了 SCD基底在 PAP 期间表面粗糙度随抛光时间的变化。在 40 分钟之前,基底表面粗糙度 S_a 大于 30 nm,如**图** 6d 所示。在抛光时间达到 120 分钟时,SCD 的表面粗糙度 S_a 达到 0.86 nm。这表明抛光时间对 PAP 的抛光质量有显著影响,只有在抛光时间足够的情况下,基底的表面精度才能满足要求。

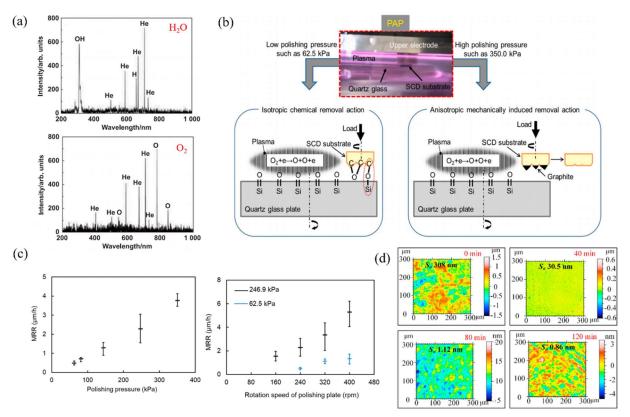


图 6. (a) 水蒸气/氧气作为反应气体的发射光谱 [56]; (b) 不同抛光机械压力下石英玻璃去除机理 [62]; (c) MRR 随抛光压力和旋转速度的变化关系 [62]; (d) 不同抛光时间的表面质量 [25]。

Figure 6. (a) Emission spectra of water vapor and oxygen as reaction gases [56]; **(b)** Quartz glass removal mechanism under different polishing mechanical pressures [62]; **(c)** Variation of MRR with polishing pressure and rotational speed [62]; **(d)** Surface quality with different polishing times [25].

(3) 小结

不同材料的芯片在 PAP 过程中,均利用等离子体的高能量高活性粒子对材料表面进行改性或软化,因此 PAP 工艺适用性广泛。具体工艺根据材料的化学性质和所使用的等离子体种类有所差异,但总体目标都是在等离子体处理后通过机械抛光进一步去除表面缺陷和粗糙度,从而获得高平整度和光洁度的表面。

虽然 CMP 提供低损伤处理,但其 MRR 太低。此外,CMP 材料去除过程的明显各向异性导致原子尺度下的平坦化能力较弱。相比之下,当 PAP 处理除 SCD 的基底时,避免了大量化学试剂的使用,在达到软化基底表面的同时减少了对环境的污染;当 PAP 处理 SCD 时,PAP 中的等离子体仅修饰抛光板,并且材料去除主要取决于抛光板与金刚石之间的接触界面处的化学反应和磨损。因此,PAP 结合了 MP 和 CMP 的优点,实现了高效和高质量的表面抛光。

尽管 PAP 技术在芯片材料处理中展现了诸多优势,但其大规模应用仍面临一些挑战,如等离子体源的稳定性、工艺参数的优化、设备成本以及等离子体处理与机械抛光的集成等。未来的研究将集中在提高 PAP 技术的稳定性和效率,探索新的等离子体源和工艺参数,以实现更高效、更精确的芯片材料表面处理。

2.2.2. 等离子体电解处理辅助抛光(PEP-MP)

PEP 是一种在高电压和盐溶液条件下的特殊电化学抛光工艺。作为一种创新的抛光技术,PEP 在金属抛光领域应用广泛,可以在短时间内使金属表面光滑有光泽,使其获得更好的耐腐蚀性 [63,64]。Ma等 [65]于 2021 年提出将 PEP 技术与 MP 相结合的新型 PEP-MP 技术,并将其应用于单晶 4H-SiC 的表面抛光。该技术利用 PEP 工艺在基底表面形成软化层,后续通过 MP 进行去除,从而达到芯片材料表面抛光的目的。

(1) PEP-MP 技术的原理

PEP-MP 分为等离子体电解与机械抛光两道工序,如**图 7a** 所示。通过等离子体电解处理将芯片材料表面修饰成一层较为柔软的氧化层,然后采用软磨料机械去除,由于软磨料的硬度比基底材料表面硬度低,因此在机械抛光过程中只会去除软化层,不会对基底表面造成划痕及表面损伤。

Ma等 [65]利用 PEP-MP 微晶 4H-SiC 表面进行等离子体电解处理并对氧化物层进行机械抛光。首先通过 PEP 处理将单晶 4H-SiC 表面改性为主要由二氧化硅组成的软氧化层,装置如图 7b 所示。整体装置由电源、电解质、阴极、单晶 4 H-SiC 阳极和绝缘玻璃电解池组成,当系统以适当的电流充电时,系统的瞬时短路导致与工件接触的位置处的电解质蒸发,产生由水蒸气组成的气体包层以包裹零件并将零件与电解质隔离 [66]。在高电场的作用下,电解液与气体包层界面处的电子瞬间加速,获得足够的速度和能量冲向零件表面。然后,电子直接与气体包层中的水蒸气分子碰撞并释放出其他电子。这些电子撞击其他水蒸气分子,形成电子雪崩。在此之后,电子和离子的流动形成将零件表面连接到电解质的导电通道。通道充满高温等离子体,称为等离子体气层,如图7c 所示。这一过程还带来了复杂的物理化学效应,包括紫外线、冲击波和超声

空化的产生。活性物质如羟基自由基(·OH)、氧自由基(·O)、氢过氧化物自由基(·HO₂)、 H_2O_2 和 O₃通过化学作用产生。·OH、·O 和·HO₂活性物质通过放电通道轰击零件表面并反应形成氧化膜。·OH 具有很强的氧化性(氧化电位为 2.8 eV),但却非常不稳定。部分·OH 反应生成水和氧气,部分·OH 与单晶 4H-SiC 反应生成二氧化硅。

在划痕区域和凹坑区域周围,碳原子和相邻硅原子形成的大量共价键被破坏,从而产生大量悬空键、自由电子和空穴。因此,划痕区域和凹坑区域具有高密度的可用电荷载流子,这在很大程度上提高了这些区域的导电性,从而导致这些区域优先氧化。同时,等离子体气层在基底凸起和凹陷位置具有不同的厚度,导致凸起处的电流密度更高,可以获得较高的氧化速率 [67],因此,在等离子体电解处理之后的机械抛光的 MRR 较高,这导致迅速的平滑效果。

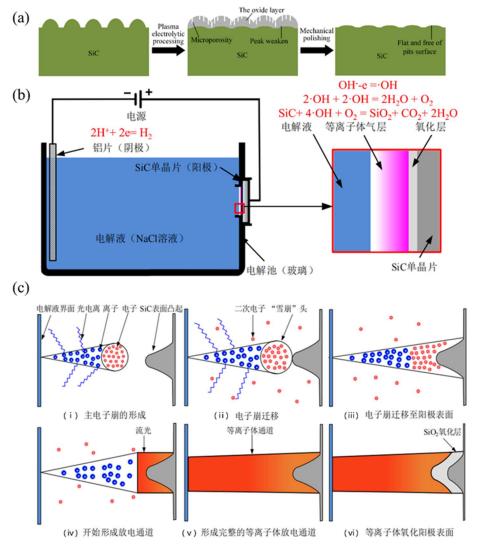


图 7. (a) 等离子体电解处理抛光工序 [65]; (b) 等离子体电解处理装置 [65]; (c) SiC 电解液等离子体氧化过程微观示意图 [66]。

Figure 7. (a) Plasma electrolytic treatment and polishing process [65]; **(b)** Plasma electrolytic treatment device [65]; **(c)** Micro-schematic diagram of plasma oxidation process of SiC electrolytes [66].

(2) 不同工艺参数对 PEP-MP 的影响

由于阳极附近水蒸气气体包层的存在,阳极和电解质放电之间的放电为气 体放电。因此,其放电模式对于软化层的形成至关重要。Ma 等 [65]根据电流 的不同,可区分出三种主要放电类型: (BC) 汤森放电、(DE) 辉光放电和 (GH) 电弧放电,如图 8a 所示。此外,还有四个过渡区: (AB)非自持放电区、 (CD) 亚正常辉光放电、(EF) 异常辉光放电和(FG) 向电弧过渡。通过调 控不同的放电模式,观察最终抛光效果,发现在区域 (EF) 中形成氧化物层 后,可获得超光滑表面,但 MRR 较低;而在区域 (FG) 中获得高 MRR 的同 时,由于电弧放电造成的表面凹坑较多,说明这两个区域对应的放电模式都不 适合芯片材料的表面软化。在(EF)异常辉光放电区域,dU/dI>0,而在 (FG) 过渡到电弧区域,dU/dI < 0。因此,在 F 附近一定存在一个 dU/dI 趋近 于 0 的区域,该区域的气体电离率和等离子体产生率正好适合半导体表面软 化,在保证表面质量的同时能够获得较高的 MRR,称该区域为微弧等离子体 放电区域。通过调控等离子体放电参数,使其维持在微弧等离子体放电区域, 将 SiC 表面氧化为 SiO₂,表面硬度从最初的 2891.03 HV 下降至 72.61 HV,氧 化层厚度约为 2 μm, 如图 8b 所示。对比 PEP-MP 处理前后样品的三维形貌发 现,处理前的样品表面有许多较深的划痕、凹坑和凸峰,表面粗糙度较差(Sz 607 nm, R_a 64.5 nm); 而经过抛光后,深划痕、凹坑、凸峰基本消失,表面粗糙 度为(S_z 60.1 nm, R_a 8.1 nm), 如图 8c 所示。经计算, PEP-MP 的 MRR 约为 21.8 μm/h,表明 PEP-MP 是一种高效的芯片表面抛光技术。

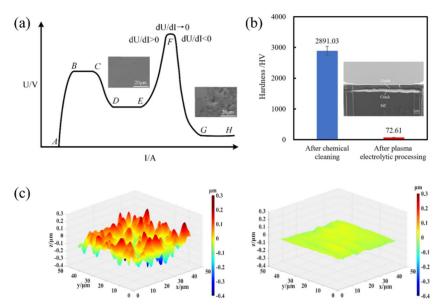


图 8. (a) 不同放电模式下的表面形貌 [65]; (b) 等离子体电解形成的氧化层硬度大幅下降 [65]; (c) 等离子体电解辅助抛光处理前后样品三维形貌 [65]。

Figure 8. (a) Surface morphology under different discharge modes [65]; (b) Hardness of oxide layer formed by plasma electrolysis processing decreased dramatically [65]; (c) Three-dimensional morphology of samples before and after plasma electrolysis processing and mechanical polishing treatment [65].

(3) 小结

作为一种新兴抛光技术,PEP-MP表现出超高的 MRR,显著提高了抛光效率。与 PAP 技术等离子体处理和机械抛光交替循环进行的模式不同,PEP-MP实行先等离子体电解处理后机械抛光的工序,软化层的不断生长可能导致表面质量较差,需要进一步探究界面软化层生长调控机制。目前,PEP-MP仅在芯片材料抛光领域中的应用仅有 SiC 一种,后续还需拓宽其应用范围。此外,已有研究表明超声振动可以促进工件表面的等离子体氧化效果,已在等离子体电解抛光金属零件领域中有所应用 [68],PEP-MP中也可融合此技术,从而进一步提高抛光效率。

2.2.3. 等离子体化学汽化加工(PCVM)

与 PAP 和 PEP-MP 利用等离子体在基底表面改性生成软化层不同,PCVM 利用等离子体中产生的活性物种与基底直接发生反应生成气态产物,属于气相化学蚀刻方法。由于省去了后续机械抛光的工序,PCVM 抛光效率更高,适合高效快速的加工场景。

(1) PCVM 技术的原理

PCVM 是一种直接抛光技术,利用等离子体的高能特性对材料表面进行刻蚀,从而实现高精度的材料去除和表面修饰 [69]。该技术通过等离子体产生的高温和活性粒子在材料表面引发一系列化学反应,将固态材料转化为易挥发的气态产物,从而去除材料表面层。在这些反应中,等离子体的高温特性不仅能解离气体生成高活性原子(如氟、氯、氧和氢),还降低了反应的活化能,增强了材料去除的速率。高温环境同时又促进了放热反应的进行,使得产物(如SiF4、SiCl4、CO2、CO)迅速逸出,从而提高了表面的清洁效果和加工效率。这种高温特性结合放热反应机理,使得等离子体抛光技术能够在纳米级精度上高效、低损伤地去除材料。PCVM 同PAP一样具有较强的反应气体选择性,针对不同基底材料,需选择合适的反应气体,如表3所示。

表 3. 不同基底材料的 PCVM 工艺。

Table 3. PCVM process for d	different substrate	materials.
------------------------------------	---------------------	------------

基底材料	反应气体	基底表面反应	反应焓(kJ/mol)	参考文献
硅(Si)	氟系气体 (如 SF ₆ 、CF ₄)	Si+4F→SiF ₄	-1615	[69]
碳化硅(SiC)	氯系气体(如 Cl ₂)	$SiC+2Cl2\rightarrow SiCl4+C$ $C+O\rightarrow CO$ $C+2O\rightarrow CO2$	-657 -110 -394	[70]
	氟系气体(如 SF ₆ 、CF ₄)	$Si+4F \rightarrow SiF_4$ $C+O \rightarrow CO$ $C+2O \rightarrow CO_2$	-1615 -110 -394	[71]
氮化镓(GaN)	氯系气体 (如 Cl ₂ , BCl ₃)	$2GaN+3Cl_2 \rightarrow 2GaCl_3 + N_2$ $2GaN+3BCl_3 \rightarrow 2GaCl_3 + 3BN$	-950 -530	[70]
金刚石(SCD)	氧气 (O ₂) 或氢气 (H ₂)	$C+O\rightarrow CO$ $C+2O\rightarrow CO_2$ $C+4H\rightarrow CH_4$	-110 -394 -74.8	[72]

Yamamura 等 [71]向反应体系中引入惰性气体(He)与反应气体(CF4 + O_2),通过高频电场激励产生等离子体,利用大气压等离子体中生成的活性自由基对 SiC 表面进行抛光去除,如**图 9a** 所示。其中,惰性气体为激发反应气体提供了必要的活性环境,激发后的反应气体会产生具有极高化学活性的粒子。这些高活性的粒子与碳化硅(SiC)表面的原子发生化学反应,生成可挥发的化合物,如四氟化硅(SiF4)和二氧化碳(CO_2)。此外,该反应为强放热反应,生成的气态产物稳定。同时,等离子体中的高温有助于分解氟化合物(如 CF_4)并生成高活性氟原子,这些活性氟原子能够与硅快速反应,提升了去除效率。在气态化合物生成的同时,这些气体也不断逸出,从而实现了材料的有效去除,MRR 最高可达 1.8 $\mu m/min$ 。

当基底为 GaN 时,通常采用氯系气体作为工作气体,而非氟系气体。因为使用氟系气体时的反应生成物 GaF_3 的沸点约为 1000° C,反应生成物不会蒸发而是残留在基板表面,抑制蚀刻反应,并且会恶化蚀刻后的表面平坦度;当使用 Cl_2 气体时, $GaCl_3$ 的沸点约为 201° C,通过将基底加热到其沸点以上,反应产物容易从基底表面蒸发。而且该反应为放热反应,等离子体的高温使 GaN 表面的氯化反应更加迅速,氮气作为副产物生成。由于氯原子在高温下具有极高的活性,这种化学反应在等离子体辅助条件下显著加速,进而有效去除表面 GaN。因此,选择 Cl_2 气体作为蚀刻 GaN 的反应气体,惰性气体(如 He)用于产生和维持大气压下稳定的等离子体。Nakahama 等 [70]通过 He 混合 Cl_2 成功实现了 GaN 表面的刻蚀,如图 9b 所示,MRR 最高可达 9.1 $\mu m/min$,但处理区域的直径仅有 4-5 mm。

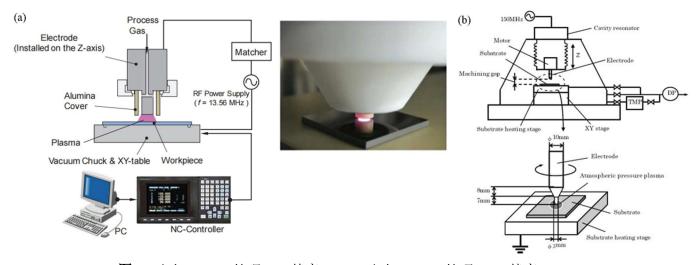


图 9. (a) PCVM 处理 SiC 基底 [71]; (b) PCVM 处理 GaN 基底 [70]。

Figure 9. (a) PCVM treatment of SiC substrate [71]; (b) PCVM treatment of GaN substrate [70].

(2) 不同工艺参数对 PCVM 的影响

PCVM 利用等离子体中产生的活性物种与基底直接发生反应生成气态产物,因此如何提高等离子体中活性物种含量,以获得较大的 MRR,成为研究人员关注的焦点。

一方面,可以通过提高等离子体中反应气体分压,来提高等离子体中活性物种的含量。Yamamura 等 [71]发现 SiC 材料 MRR 随着 $O_2/(O_2 + CF_4)$ 比值的增加而增加,如图 10a 所示。当 O_2 和 CF_4 比值均匀时,MRR 达到最大值 1.8 $\mu m/min$ 。这是因为 SiC 在单纯的氟自由基作用下不易被蚀刻,引入氧气后,SiC 表面首先经历氧化反应,生成二氧化硅(Si O_2)和二氧化碳(CO_2),生成的 Si O_2 与氟自由基发生反应,进一步生成 SiF4 和 O_2 ,从而促进了材料的去除。Nakahama 等 [70]发现 GaN 材料去除深度随着 Cl_2 分压增加而增加,如图 10b 所示。 Cl_2 浓度为 2%时,去除深度远大于其它浓度时的去除深度,因此通过旋转高压电极形成流场扰动,以此来有效地向等离子体区域提供大量 Cl_2 ,使等离子体区域反应气体得到有效补充。

另一方面,可以通过提高等离子体激励电源功率,来提高等离子体电离程度及能量密度。通过提高射频电压,增强等离子体中的电场强度,从而提高带电粒子的动能。等离子体平均能量的提升进而增强离子轰击强度和活性粒子的密度,能够有效激活基底表面,从而提高材料的化学反应活性,最终使 MRR在高功率条件下加速增长。Yasuhisa等 [69]对比了不同射频功率对 Si 和 SiC 两种基底 MRR 的影响,发现两者都随着射频功率的增加而增加,如图 10c 所示。其中 Si 基底的 MRR 几乎呈线性增加,而 SiC 基底的 MRR 在更大的射频功率下以更高的速率增加。这是由于 SiC 基底相对于 Si 基底具有更高的化学稳定性和更复杂的晶体结构,因此其对等离子体的反应性低于硅,在较低的射频功率下,需要更多的能量来打破其化学键;随着射频功率的增加,更多的能量被用来激活 SiC 的化学键,导致 MRR 在更高的功率下以更高的速率增加。

此外,在通过增加等离子体功率来增加蚀刻速率的情况下,由于温度的局部升高而引起的热应力可能会导致基底的破裂。Nakanishi等 [72]发现由于功率增加导致晶片局部区域温度升高后,蚀刻坑的深度、宽度也会增大,基底温度不均导致抛光质量下降,如图 10d 所示。因此,在 PCVM 工艺中,基底的均匀加热是提高其 MRR 和抛光质量的有效技术。Masaki 等 [73]发现随着石英晶片表面温度的升高,He/CF4/O₂等离子体刻蚀速率呈指数增长,在 80℃的去除深度是在 40 ℃的去除深度的 1.5 倍,如图 10e 所示。通过活化等离子体,He/CF4/O₂解离为高活性的氟原子和氧原子,与晶片表面发生化学反应生成挥发性产物。其中,氟原子与石英表面的硅原子反应生成 SiF4,氧原子与表面可能残留的碳结合生成 CO₂,这些产物的挥发性证明了 PCVM 工艺中石英晶体的去除过程具有化学反应性。该反应性确保了材料的高效去除,验证了 PCVM 工艺的反应本质。同时,蚀刻速率作为温度的函数,其变化遵循阿累尼乌斯定律,如图 10f 所示。结合反应物质的性质与反应产物的特性,进一步验证了去除过程中的化学反应性,这表明通过 PCVM 的石英晶体的去除反应属于化学反应。

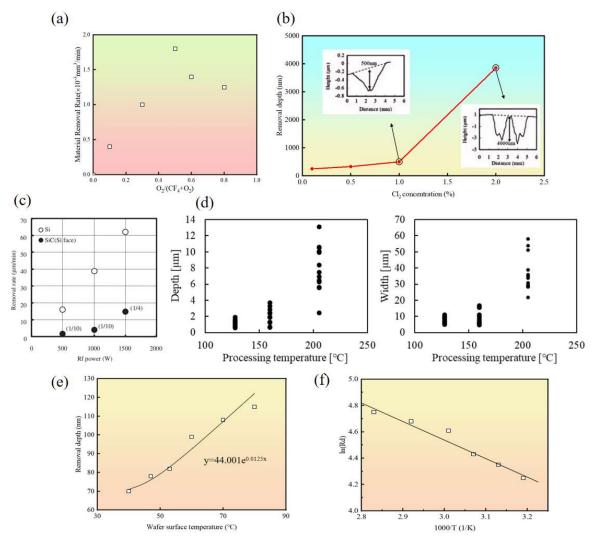


图 10. (a) SiC 材料 MRR 随 $O_2/(O_2 + CF_4)$ 变化规律 [71]; (b) GaN 材料去除深度随 Cl_2 含量变化规律 [70]; (c) Si 和 SiC 两种基底 MRR 随射频功率变化规律 [69]; (d) 蚀刻坑的深度和宽度随基底温度的变化规律 [72]; (e) 石英晶片去除深度随基底温度的变化规律 [73]; (f) 蚀刻速率随基底温度的变化规律 [73]。

Figure 10. (a) SiC substrate's MRR with O₂/(O₂ + CF₄) change [71]; (b) GaN substrate's removal depth with Cl₂ content change [70]; (c) Si and SiC substrates' MRR with RF power change [69]; (d) Removal depth and width with substrate temperature change [72]; (e) Quartz wafer's removal depth with substrate temperature change [73]; (f) Removal rate with substrate temperature change [73].

(3) 小结

由于无需机械接触,PCVM 避免了机械抛光中可能引入的应力和变形,而且 PCVM 仅依赖于基底表面的化学反应,没有物理刻蚀作用,因此适用于对表面要求极高的精密加工。相较于化学机械抛光,PCVM 减少了对化学试剂的依赖,降低了环境污染风险。

对比不同工艺的 MRR,发现 PCVM 的 MRR 远高于 PAP 及 PEP-MP。然而,有必要对同一尺寸基底的处理时间进行比较,以评估 PCVM 的实用性。对于 PAP 及 PEP-MP 来说,可以在同一时间下完成大面积基底的处理,而 PCVM 受限于等离子体电极尺寸,只能完成限定区域内的处理,虽然其 MRR 高,但

处理大面积基底时耗费时间更久。因此,PCVM 的发展方向是扩大电极尺寸并优化其形状,产生大面积均匀等离子体来处理较大面积的基底,以缩短处理时间。此外,如何精确控制等离子体的能量分布和作用范围,以及在处理不同材料时调整工艺参数以追求更佳的表面质量,也是 PCVM 大规模应用所面临的挑战。

2.2.4. 等离子体选择刻蚀技术(PASE)

随着半导体产业,特别是集成电路制造技术的快速发展,PCVM 技术尽管能实现高效的材料去除,然而在面对刻蚀速率和刻蚀深度需要精确控制及表面粗糙度要求较高的情况下,PCVM 所面临的挑战也日益增加。针对这一情况,Fang 等 [74]在 2020 年提出了 PASE 技术,作为芯片材料的新型抛光方法。

(1) PASE 技术的原理

PASE工艺利用大气电感耦合等离子体(ICP)进行加工,因为其提供了高温和高密度自由基的环境,这对于加速基底表面原子的化学反应和提高材料去除率至关重要。ICP 的这些特性有助于实现均匀的刻蚀效果,并且通过调节射频功率和气体流量比例,可以精确控制刻蚀过程,确保工艺的可控性和适应性。此外,ICP 技术与现有半导体制造工艺的兼容性强,使得 PASE 技术能够快速地集成到现有的生产线中,为实现高效、高质量的硅片抛光提供了理想的等离子体源。

PASE 利用等离子体中的高能粒子(主要是离子和自由基)对材料表面进行化学反应,从而选择性去除表面材料,这点与PCVM反应原理相同。针对不同基底材料,依据基底表面能够发生的化学反应选择相应的反应气体。此外,PCVM 中为保证等离子体产生并维持稳定性,通常采用氦气作为工作气体;而PASE 中由于 ICP 的高能量密度,可选择氩气作为工作气体,因此在处理过程中同时存在物理刻蚀作用。PASE 结合了物理刻蚀和化学反应,具有高度的选择性和精确性。

对于 Si 基底,Fang 等 [75]通过自行设计的 PASE 装置,实现了其表面的抛光,如图 11a 所示。该装置的炬管采用了组合式结构,分为内外两层,内层主要用于通入反应气体(主要为 CF4和 O2)和辅助气体(Ar),而外层则负责冷却气体(Ar)的通入。当辅助气体进入炬管后,点火装置会对气体进行放电,产生种电子。携带种子电子的氩气随后流入感应线圈区域,射频电源通过匹配器耦合后输入线圈,辅助气体中的种子电子在感应线圈区域被加速,与氩原子发生相互作用,最终导致氩气电离,形成等离子体。随后,反应气体被引入等离子体中,利用化学反应原理分解产生氟原子,这些氟原子与单晶硅表面的硅原子反应,从而实现材料的去除。具体而言,抛光单晶硅晶圆的原始表面通常较为粗糙,存在较多的凸起。这些凸起表面上存在多种含有悬空键的硅原子,其悬空键的数量从一个到三个不等。通过计算分析,发现不同数量悬空键的硅原子在蚀刻过程中具有不同的优先级。含有更多悬空键的硅原子在形成 SiF4分子时所需的活化能较低,因此,具有三个悬空键的单晶硅原子具有最高的化学反应活性,优先与等离子体中具有化学反应活性的氟原子结合,如图 11b 所

示。随着这一具有选择性的刻蚀过程的进行,单晶硅原本粗糙表面的凸起会被 逐渐抹平。

对于 GaN 基底, Zhang 等 [76]同样采用上述装置,以 CF₄作为反应气体,Ar 作为辅助气体及冷却气体,实现了其表面的高效无损伤抛光,如**图 11c** 所示。经 PASE 处理后,表面粗糙度从 S_a 135.8 nm 降低到 S_a 0.527 nm,MRR 达到 93.01 μm/min。PASE 在处理 GaN 时同样表现出了选择性刻蚀现象:粗糙的氮化镓表面由许多原子台阶组成,其中原子可以分为阶梯边原子和阶梯面内原子。由于这些原子的键态不同,这些原子的化学活性也表现出差异,从而导致了不同原子的去除率不同,水平蚀刻速率高于垂直蚀刻速率,从而导致了氮化镓的表面平面化如**图 11d** 所示。

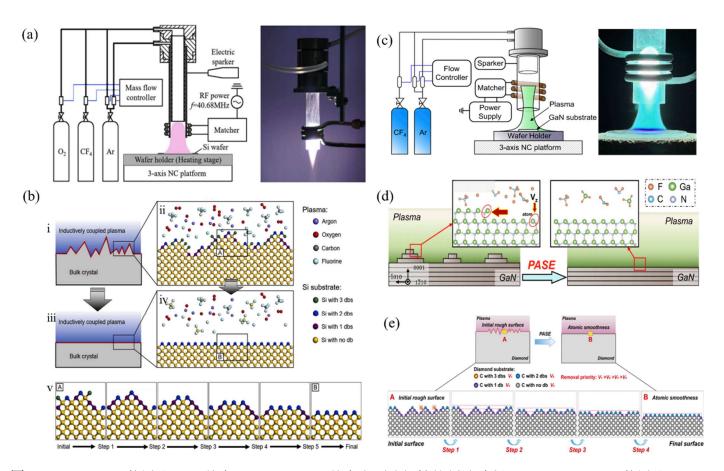


图 11. (a) PASE 装置处理 Si 基底 [75]; (b) Si 基底表面选择性的刻蚀过程 [75]; (c) PASE 装置处理 GaN 基底 [76]; (d) GaN 基底表面选择性的刻蚀过程 [76]; (e) SCD 基底表面选择性的刻蚀过程 [77]。

Figure 11. (a) Treatment of Si substrate by PASE device [75]; **(b)** Selective etching process on surface of Si substrate [75]; **(c)** Treatment of GaN substrate by PASE device [76]; **(d)** Selective etching process on surface of GaN substrate [76]; **(e)** Selective etching process on surface of SCD substrate [77].

当基底为 SCD 时,Liu 等 [77]以 O_2 作为反应气体,Ar 作为辅助气体及冷却气体,通过 ICP 产生的氧活性自由基选择性地蚀刻单晶金刚石(SCD)表面的碳原子,最终获得原子尺度的光滑表面。MRR 最高可达 $56.533~\mu m/min$,且粗糙度 S_a 稳定在 0.5~nm 左右。在抛光过程中,氧活性自由基会优先去除 SCD

表面上有更多悬空键的碳原子。由于存在三个悬空键的碳原子,只需要打破一个 C-C 键就可以形成碳氧化物分子。因此,活性氧自由基会倾向于先与带有三个悬空键的碳原子发生反应。一旦 CO/CO_2 分子形成,它就会从晶圆表面分离,一个碳原子被去除。由于 SCD 表面不同碳原子的悬垂键数量不同,碳原子的去除优先级不同。随着 PASE 过程的进行,SCD 的表面将经历几个步骤来去除不同优先级的碳原子,以消除非平衡态。最后,SCD 表面的所有碳原子都具有相同的成键态和原子级的平衡光滑表面形式,如**图 11e** 所示。

(2) 不同工艺参数对 PASE 技术的影响

PASE 同样依靠等离子体中活性物种完成基底抛光,因此如何提高等离子体活性物种含量及能量密度是实现高 MRR 的关键。Zhang 等 [76]处理 GaN 时发现,样品表面温度和 C_2 自由基峰值强度随射频功率的增加而增加,如**图 12a** 所示。高射频功率提高了等离子体的能量,加速了 CF_4 的解离,增加了 F 自由基的浓度。当在较低射频功率时,表面温度过低时不足以使反应产物挥发并从表面逸出,蚀刻产物沉积在基底表面,抑制了反应的继续。此外, CF_4 流量的增加会导致 C_2 自由基峰值强度增加,如**图 12b** 所示,表明 CF_4 分子的解离程度随着流量的增加而提高,从而增加了等离子体中 F 自由基的浓度。但如果 CF_4 流量过大,可能会导致等离子体中自由基的浓度过剩。PASE 的 MRR 随着表面温度和 CF_4 流量的增加而增加,如**图 12c** 所示。Liu 等 [77]处理 SCD 时发现,等离子体中的活性氧自由基浓度随 O_2 流量增加而增加,如**图 12d** 所示。这些高活性的氧自由基与 SCD表面的碳原子发生反应,形成 CO或 CO_2 气体,从而提高了 MRR。但是,过高的 O_2 流量可能会导致 SCD表面过热或过度刻蚀,影响表面质量。

此外,由于 PASE 中使用的 ICP 装置结构的特殊性,等离子体炬管与基底之间的距离也会影响处理效果。Fang 等 [74]和 Fang [75]通过调节等离子体炬与晶圆之间的距离,发现当距离小于 15 mm 时,随着距离的增加,MRR 呈现上升趋势。这一现象可归因于操作在大气环境中进行,空气中的氧气有助于促进等离子体刻蚀过程。然而,在抛光过程中,作为冷却气体的氩气流动会对大气中参与刻蚀反应的氧气产生一定的干扰。当炬管靠近晶圆片表面时,氩气的气流会对氧气形成一定的屏障,限制了大气中氧气在等离子体中的作用,从而导致 MRR 的降低。当距离超过 15 mm 时,MRR 则开始下降。尽管此时空气中的氧气能够完全参与反应,但等离子体与样品之间的距离增加会导致刻蚀反应区域的温度降低,从而减缓刻蚀反应的速率。此外,由于等离子体中活性粒子的寿命有限,随着距离的增加,参与反应的活性粒子浓度也会降低,这进一步导致 MRR 的降低。因此,在多种因素的共同作用下,等离子体炬管与样品之间距离的增加导致材料去除率呈现出先上升后下降的趋势,如图 12e 所示。

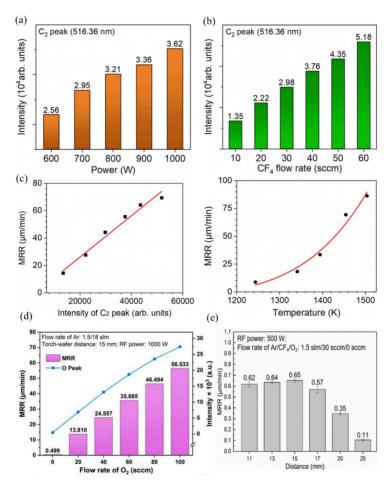


图 12. (a) C_2 自由基峰值强度随射频功率的变化关系 [76]; (b) C_2 自由基峰值强度随 CF_4 流量的变化关系 [76]; (c) MRR 随 C_2 自由基峰值强度和基底温度的变化关系 [76]; (d) MRR 与活性氧自由基浓度随 O_2 流量的变化关系 [77]; (e) MRR 随等离子体炬管与样品之间距离的变化关系 [75]。

Figure 12. (a) Variation of C₂ radical peak intensity with RF power [76]; (b) Variation of C₂ radical peak intensity with CF₄ flux [76]; (c) Variation of MRR with C₂ radical peak intensity and substrate temperature [76]; (d) Variation of MRR with reactive oxygen radical concentration with O₂ flux [77]; (e) Variation of MRR with distance between plasma torch tube and sample [75].

(3) 小结

PASE 技术在现阶段表现出高选择性、高精度、多材料适应性和稳定性,已广泛应用于硅、氮化镓和金刚石等多种半导体材料。通过优化气体混合和工艺参数,实现了纳米级别的刻蚀精度。然而,随着芯片制造工艺的不断进步,PASE 技术面临着新的挑战和发展方向。PASE 技术的发展将着重提升刻蚀速率和均匀性,继续优化等离子体源和工艺参数,进一步缩短处理时间,提高生产效率,确保大面积晶圆的刻蚀质量一致。随着异质集成技术的发展,PASE 需适应更多种类和更复杂结构的材料刻蚀,确保不同材料和结构层的高选择性和高精度刻蚀。在环境保护方面,PASE 技术将朝着绿色环保方向发展,研究使用更为环保的工艺气体,减少有害气体的使用和排放,降低对环境的影响。此

外,通过优化等离子体源和工艺参数,减少能耗,实现更为绿色、节能的刻蚀工艺。此外,智能化和自动化将成为 PASE 技术未来的重要发展趋势。引入人工智能和机器学习技术,实现等离子体刻蚀工艺的智能化控制,进一步提升刻蚀精度和工艺稳定性。同时,发展高度自动化的等离子体刻蚀生产线,实现从工艺参数设定到刻蚀过程的全自动化,提高生产效率和质量一致性。

2.3. 等离子体芯片抛光技术对比

在现代制造业中,等离子体抛光技术因其优越的表面处理能力而受到广泛 关注,抛光技术的选择直接影响到产品的表面质量和最终性能,**表 4** 针对上述 四种主要的等离子体抛光技术进行对比总结。

表 4. 等离子体芯片抛光技术对比。

Table 4. Comparison of plasma-related chip polishing technologies.

工艺类型	材料去除率(MRR, μm/h)	表面粗糙度(Sq, nm)	参考文献
等离子体辅助抛光 (PAP)	0.06–2.1	0.08-2.40	[25,54–62]
等离子体电解处理辅助抛光(PEP-MP)	2.3–21.8	0.23-0.81	[64]
等离子体化学气化加工 (PCVM)	100-550	0.80-0.92	[69,71]
等离子体选择性刻蚀(PASE)	3391.98-5580.60	0.60-0.74	[75,76]

PAP 和 PEP-MP 属于间接处理技术,均采用先等离子体处理后机械抛光的工序,可在同一时间内完成对基底大面积的处理。PAP 是一种等离子体直接改性基底表面和机械抛光交替进行的技术。PAP 技术的优点在于其精确的表面处理,且对基底材料的损伤较小。然而,PAP 对复杂形状的均匀处理有一定难度。PEP-MP 采用先等离子体电解处理生成软化层,然后进行机械抛光的工序。PEP-MP 的显著优势在于其高去除率和能够处理复杂形状的表面。然而,软化层的不断生长可能导致表面质量较差,且目前 PEP-MP 的应用主要集中在SiC 材料,应用范围有待拓宽。

PCVM 和 PASE 作为等离子体直接处理技术,两者的 MRR 相比于间接处理技术要高几个数量级以上,但其处理的面积有限,导致处理大面积基底时的耗时更久。PCVM 技术适用范围广,但设备复杂,对气体处理的安全性要求高。PASE 利用 ICP 等离子体的刻蚀作用完成对基底的处理,其优势在于选择性刻蚀,适用于多种材料的表面处理。此外,如何精准控制等离子体的能量密度和基底表面的反应进程,以达到间接处理技术所能实现的表面粗糙度的精度,仍是 PVCM 和 PASE 技术需要解决的关键问题。

3. 总结与展望

随着半导体技术的迅速发展,芯片抛光技术也在不断革新和优化。传统的MP和CMP已逐渐显现出其在微小尺度缺陷和杂质去除上的局限性。针对这些问题,研究人员开发了多种等离子体抛光技术,如PAP、PEP-MP、PCVM和PASE,以期实现更高效、更精细的表面处理效果。尽管这些抛光技术均能够

去除表面的凸起部分,使表面达到要求的平整度和光滑度,然而,这些传统的 抛光方法在面对微小尺度的缺陷和杂质去除时,逐渐显露出局限性,如机械磨 削作用可能导致表面划痕和亚表面损伤,从而影响材料表面的完整性和使用寿 命,以及传统抛光方法的材料去除率较低,需要更长的处理时间,导致生产效 率降低等。

加工过程高效且绿色环保的低温等离子体技术为芯片表面处理带来了全新的突破。低温等离子体高度电离的特性使其能够与芯片表面相互作用,精确地去除芯片表面的微小缺陷和粗糙度,提高芯片的平整度和光洁度。相比传统的芯片抛光技术,低温等离子体技术可以减少对芯片表面的机械损伤,不会引入亚表面损伤,且有较高的材料去除率,可以在较短时间内完成芯片的抛光过程,提高生产效率。

PAP 工艺在传统芯片抛光工艺的基础上,使用等离子体取代了其他技术生成软化层,然后利用机械抛光将其去除,从而实现平坦化表面。PAP 减少了大量化学试剂的使用,在多种芯片材料表面抛光领域中均有所应用。未来应加强高活性等离子体源开发,及其与机械抛光工艺耦合研究,提高 PAP 工艺的稳定性和效率,以实现高效精确的表面处理。PEP-MP 工艺中 PEP 在金属零件表面抛光领域应用广泛,但在芯片材料表面抛光领域中研究较少,后续还需拓宽其应用范围,并加深其界面软化层生长机制的研究,以便实现更加精准的调控。PCVM 省去了机械抛光的工序,应用于芯片材料表面高效快速的处理。受限于等离子体源处理面积有限,PCVM 处理大面积基底时耗费时长更久,因此需要开发大面积高稳定性高均匀性等离子体源,以实现大规模应用。PASE 工艺基于选择性刻蚀原理,能够实现高度选择性和精准性表面快速处理。未来可通过引入智能控制等技术,实现更加精准的控制等离子体工艺参数精准调控,实现大尺寸基底的均匀加工。

若低温等离子体技术能与纳米材料科学、表面工程等学科结合,或将产生新的抛光机制和方法,并带来显著进展:通过纳米材料科学支持,等离子体抛光工艺可能发展出更精准的材料去除机制,实现对微观结构的高度控制,达到更高精度和低损伤的纳米级表面加工;在表面工程技术的加持下,抛光后的芯片材料表面或将具备低粗糙度与高结合强度等功能化特性,提升整体性能,扩展应用范围。此外,这种跨学科的结合有助于推动低温等离子体技术在芯片产业中的产业化应用,开发低成本、高效率设备,为高端制造提供新的技术支持。

低温等离子体在芯片抛光领域的应用有望推动微电子器件制造进一步迈向 纳米级,实现更高集成度和更低功耗。同时,随着量子计算和人工智能等新兴 技术的发展,对芯片性能和制造工艺的要求将更为苛刻,这将促使低温等离子 体技术在芯片制造中的角色更加关键,有望助力全球电子行业实现更高水平的 竞争力和创新力。

作者贡献: 概念,王瑞雪,郄龙飞;方法,王瑞雪,郄龙飞,闫辉,薛爽,郭佩文;调查,闫辉,薛爽,郭佩文,贺家乐,王光宁,曾银龙;写作—原稿准

备, 闫辉, 薛爽, 郭佩文, 贺家乐, 王光宁, 曾银龙; 写作—审阅和编辑, 闫辉, 薛爽, 郭佩文; 可视化, 闫辉, 薛爽, 郭佩文; 指导, 王瑞雪, 郄龙飞; 项目管理, 王瑞雪, 郄龙飞; 资金获取, 王瑞雪。所有作者已阅读并同意手稿的出版版本。

资金: 本研究由北京市自然科学基金项目(JQ23013),中央高校基本科研业务费项目(buctrc201906),北京市科技新星计划项目(2022015,20230484449)资助。

利益冲突: 作者声明没有潜在的利益冲突。

参考文献

- 1. Zhang H, Qu Z, Tang H, et al. On-Chip Integration of a Covalent Organic Framework-Based Catalyst into a Miniaturized Zn–Air Battery with High Energy Density. ACS Energy Letters. 2021; 6(7): 2491-2498. doi: 10.1021/acsenergylett.1c00768
- 2. Qi D, Liu Y, Liu Z, et al. Design of Architectures and Materials in In-Plane Micro-supercapacitors: Current Status and Future Challenges. Advanced Materials. 2016; 29(5). doi: 10.1002/adma.201602802
- 3. Peng Y, Akuzum B, Kurra N, et al. All-MXene (2D titanium carbide) solid-state microsupercapacitors for on-chip energy storage. Energy & Environmental Science. 2016; 9(9): 2847-2854. doi: 10.1039/c6ee01717g
- 4. Song Y, Wang J, Liang L. Thickness effect on the mechanical performance of cathodes in lithium-ion batteries. Journal of Energy Storage. 2024; 86: 111417. doi: 10.1016/j.est.2024.111417
- 5. Chaniotakis N, Sofikiti N. Novel semiconductor materials for the development of chemical sensors and biosensors: A review. Analytica Chimica Acta. 2008; 615(1): 1-9. doi: 10.1016/j.aca.2008.03.046
- 6. 李强. 集成电路芯片制造技术与工艺分析. 数字技术与应用. 2023; 41(12): 46-48. doi: 10.19695/j.cnki.cn12-1369.2023.12.14
 - Li Q. Integrated Circuit Chip Manufacturing Technology and Process Analysis (Chinese). Digital Technology & Application. 2023; 41(12): 46-48. doi: 10.19695/j.cnki.cn12-1369.2023.12.14
- 7. Lyons JL, Wickramaratne D, Janotti A. Dopants and defects in ultra-wide bandgap semiconductors. Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2024; 30: 101148. doi: 10.1016/j.cossms.2024.101148
- Jiang K, Zhang P, Song S, et al. A review of ultra-short pulse laser micromachining of wide bandgap semiconductor materials: SiC and GaN. Materials Science in Semiconductor Processing. 2024; 180: 108559. doi: 10.1016/j.mssp.2024.108559
- 9. 张倩. 中国第三代半导体产业发展研究. 科技广场. 2024; 2: 19-25. doi: 10.13838/j.cnki.kjgc.2024.02.008 Zhang Q. Research on the development of China's third-generation semiconductor industry (Chinese). Science and Technology Square. 2024; 2: 19-25. doi: 10.13838/j.cnki.kjgc.2024.02.008
- 10. Casady JB, Johnson RW. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: A review. Solid-State Electronics. 1996; 39(10): 1409-1422. doi: 10.1016/0038-1101(96)00045-7
- 11. 胡单辉, 林倩, 邬海峰, 等. 半导体技术发展趋势探究——以射频功率放大器为例. 桂林电子科技大学学报. 2023; 43(4): 271-281. doi: 10.16725/j.cnki.cn45-1351/tn.2023.04.001

 Hu D, Lin Q, Wu H, et al. Exploration of semiconductor technology development trends—Taking RF power amplifiers as an example (Chinese). Journal of Guilin University of Electronic Technology. 2023; 43(4): 271-281. doi: 10.16725/j.cnki.cn45-1351/tn.2023.04.001
- 12. 张园览, 张清纯. SiC 芯片微型化及发展趋势. 机车电传动. 2023; 5: 46-62. doi: 10.13890/j.issn.1000-128X.2023.05.005 Zhang Y, Zhang Q. SiC chip miniaturization and development trend (Chinese). Electric Drive for Locomotives. 2023; 5: 46-62. doi: 10.13890/j.issn.1000-128X.2023.05.005
- 13. Srivastava M, Singh J, Mishra DK, et al. Review on the various strategies adopted for the polishing of silicon wafer—A chemical perspective. Materials Today: Proceedings. 2022; 63: 62-68. doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.300
- 14. Dong Z, Lin Y. Ultra-thin wafer technology and applications: A review. Materials Science in Semiconductor Processing. 2020; 105: 104681. doi: 10.1016/j.mssp.2019.104681

- 15. 张睿, 虞小鹏, 程然, 等. 集成电路先进制造技术进展与趋势. 数据与计算发展前沿. 2021; 3(5): 28-39. Zhang R, Yu X, Cheng R, et al. Progress and Trends in Integrated Circuit Advanced Manufacturing Technology (Chinese). Frontiers of Data & Computing. 2021; 3(5): 28-39.
- 16. Dranczewski J, Fischer A, Tiwari P, et al. Plasma etching for fabrication of complex nanophotonic lasers from bonded InP semiconductor layers. Micro and Nano Engineering. 2023; 19: 100196. doi: 10.1016/j.mne.2023.100196
- 17. Baek KH, Edgar TF, Song K, et al. An effective procedure for sensor variable selection and utilization in plasma etching for semiconductor manufacturing. Computers & Chemical Engineering. 2014; 61: 20-29. doi: 10.1016/j.compchemeng.2013.09.016
- 18. Qin Y, Zhao C, Gao F. Multi-stage Process Analysis and Modelling based Online Monitoring for Chip Packaging Process. IFAC-PapersOnLine. 2015; 48(28): 993-998. doi: 10.1016/j.ifacol.2015.12.260
- 19. Kong X, Li S, Li H, et al. Distribution patterns of reactive species in the interaction between atmospheric pressure plasma jet and fiber membrane. Plasma Sources Science and Technology. 2023; 32(10): 105004. doi: 10.1088/1361-6595/acfd5b
- 20. Kong X, Li H, Yang W, et al. Atmospheric pressure plasma jet impinging on fiber arrays: Penetration pattern determined by fiber spacing. Applied Physics Letters. 2023; 122(8). doi: 10.1063/5.0139361
- 21. Ma G, Li S, Liu F, et al. A Review on Precision Polishing Technology of Single-Crystal SiC. Crystals. 2022; 12(1): 101. doi: 10.3390/cryst12010101
- 22. Li Z, Jiang F, Jiang Z, et al. Energy beam-based direct and assisted polishing techniques for diamond: A review. International Journal of Extreme Manufacturing. 2023; 6(1): 012004. doi: 10.1088/2631-7990/acfd67
- 23. Geng Z, Huang N, Castelli M, et al. Polishing Approaches at Atomic and Close-to-Atomic Scale. Micromachines. 2023; 14(2): 343. doi: 10.3390/mi14020343
- 24. Zong WJ, Cheng X, Zhang JJ. Atomistic origins of material removal rate anisotropy in mechanical polishing of diamond crystal. Carbon. 2016; 99: 186-194. doi: 10.1016/j.carbon.2015.12.001
- 25. Luo Q, Lu J, Xu X, et al. Removal mechanism of sapphire substrates (0001, 1120 and 1010) in mechanical planarization machining. Ceramics International. 2017; 43(18): 16178-16184. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.194
- 26. Kubota A, Fukuyama S, Ichimori Y, et al. Surface smoothing of single-crystal diamond (100) substrate by polishing technique. Diamond and Related Materials. 2012; 24: 59-62. doi: 10.1016/j.diamond.2011.10.022
- 27. Kubota A, Nagae S, Touge M. Improvement of material removal rate of single-crystal diamond by polishing using H₂O₂ solution. Diamond and Related Materials. 2016; 70: 39-45. doi: 10.1016/j.diamond.2016.09.028
- 28. Tatsumi N, Harano K, Ito T, et al. Polishing mechanism and surface damage analysis of type IIa single crystal diamond processed by mechanical and chemical polishing methods. Diamond and Related Materials. 2016; 63: 80-85. doi: 10.1016/j.diamond.2015.11.021
- 29. Li Q, Liu L, Yu J, et al. Investigation on chemical mechanical polishing of Ga-faced GaN crystal with weak alkaline slurry. Applied Surface Science. 2024; 653: 159396. doi: 10.1016/j.apsusc.2024.159396
- 30. Deng H, Hosoya K, Imanishi Y, et al. Electro-chemical mechanical polishing of single-crystal SiC using CeO₂ slurry. Electrochemistry Communications. 2015; 52: 5-8. doi: 10.1016/j.elecom.2015.01.002
- 31. Hu Y, Shi D, Hu Y, et al. Investigation on the Material Removal and Surface Generation of a Single Crystal SiC Wafer by Ultrasonic Chemical Mechanical Polishing Combined with Ultrasonic Lapping. Materials. 2018; 11(10): 2022. doi: 10.3390/ma11102022
- 32. Chen G, Pan L, Luo H, et al. Chemical mechanical polishing of silicon carbide (SiC) based on coupling effect of ultrasonic vibration and catalysis. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023; 11(5): 111080. doi: 10.1016/j.jece.2023.111080
- 33. Deng H, Hosoya K, Imanishi Y, et al. Electro-chemical mechanical polishing of single-crystal SiC using CeO₂ slurry. Electrochemistry Communications. 2015; 52: 5-8. doi: 10.1016/j.elecom.2015.01.002
- 34. 王磊. 碳化硅晶体电化学机械抛光工艺研究 [硕士论文]. 大连理工大学; 2022.
 Wang L. Research on Electrochemical Mechanical Polishing Process of Silicon Carbide Crystals (Chinese) [Master's thesis].
 Dalian University of Technology; 2022.
- 35. Sidpara A, Jain VK. Nano-level finishing of single crystal silicon blank using magnetorheological finishing process. Tribology International. 2012; 47: 159-166. doi: 10.1016/j.triboint.2011.10.008

- 36. Ma X, Tian Y, Qian C, et al. Experimental investigation on magnetorheological shear thickening polishing characteristics for SiC substrate. Ceramics International. 2024; 50(20): 40069-40078. doi: 10.1016/j.ceramint.2024.07.392
- 37. Jang KI, Nam E, Lee CY, et al. Mechanism of synergetic material removal by electrochemomechanical magnetorheological polishing. International Journal of Machine Tools and Manufacture. 2013; 70: 88-92. doi: 10.1016/j.ijmachtools.2013.03.011
- 38. Saraswathamma K, Jha S, Venkateswara Rao P. Rheological behaviour of Magnetorheological polishing fluid for Si polishing. Materials Today: Proceedings. 2017; 4(2): 1478-1491. doi: 10.1016/j.matpr.2017.01.170
- 39. Yin T, Zhao P, Doi T, et al. Effect of Using High-Pressure Gas Atmosphere with UV Photocatalysis on the CMP Characteristics of a 4H-SiC Substrate. ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2021; 10(2): 024010. doi: 10.1149/2162-8777/abe7a8
- 40. Lu J, Wang Y, Luo Q, et al. Photocatalysis assisting the mechanical polishing of a single-crystal SiC wafer utilizing an anatase TiO₂-coated diamond abrasive. Precision Engineering. 2017; 49: 235-242. doi: 10.1016/j.precisioneng.2017.02.011
- 41. Kawabata Y, Taniguchi J, Miyamoto I. XPS studies on damage evaluation of single-crystal diamond chips processed with ion beam etching and reactive ion beam assisted chemical etching. Diamond and Related Materials. 2004; 13(1): 93-98. doi: 10.1016/j.diamond.2003.09.005
- 42. 罗求发, 陈杰铭, 程志豪, 陆静. 碳化硅衬底磨抛加工技术的研究进展与发展趋势. 湖南大学学报(自然科学版). 2024; 51(4): 140-152. doi: 10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024180 Luo Q, Chen J, Cheng Z, Lu J. Research progress and development trend of grinding and polishing technology of silicon carbide substrate (Chinese). Journal of Hunan University (Natural Sciences). 2024; 51(4): 140-152. doi: 10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2024180
- 43. 钮市伟, 陈瑶, 王永光, 等. 氮化镓晶片的化学机械抛光工艺. 科学技术与工程. 2020; 20(19): 7639-7643. Niu S, Chen Y, Wang Y, et al. Chemical mechanical polishing process of gallium nitride chips (Chinese). Science Technology and Engineering. 2020; 20(19): 7639-7643.
- 44. 孙兴汉, 李纪虎, 张伟, 等. 碳化硅化学机械抛光中材料去除非均匀性研究进展. 人工晶体学报. 2024; 53(4): 585-599. doi: 10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20240013.001
 Sun X, Li J, Zhang W, et al. Research progress on material removal non-uniformity in chemical mechanical polishing of silicon carbide (Chinese). Journal of Synthetic Crystals. 2024; 53(4): 585-599. doi: 10.16553/j.cnki.issn1000-985x.20240013.001
- 45. 徐慧敏, 王建彬, 李庆安, 潘飞. 碳化硅晶片的化学机械抛光技术研究进展. 现代制造工程. 2022; 6: 153-161+116. Xu H, Wang J, Li Q, Pan F. Research progress in chemical mechanical polishing of silicon carbide wafers (Chinese). Modern Manufacturing Engineering. 2022; 6: 153-161+116.
- 46. 李运鹤. 碳化硅晶圆化学机械抛光工艺优化实验研究 [硕士论文]. 河南工业大学; 2023. Li Y. Experimental Study on Optimization of Chemical Mechanical Polishing Process for Silicon Carbide Wafer (Chinese) [Master's thesis]. Henan University of Technology; 2023.
- 47. 李华, 任坤, 殷振, 等. 超声振动辅助磨料流抛光技术研究综述. 机械工程学报. 2021; 57(9): 233-253. Li H, Ren K, Yin Z, et al. A review of research on ultrasonic vibration assisted abrasive flow polishing technology (Chinese). Journal of Mechanical Engineering. 2021; 57(9): 233-253.
- 48. 陈刚, 肖强. 单晶蓝宝石基片抛光工艺研究进展. 工具技术. 2018; 52(3): 3-9. doi: 10.16567/j.cnki.1000-7008.2018.03.001 Chen G, Xiao Q. Research progress on polishing process of single crystal sapphire substrate (Chinese). Tool Engineering. 2018; 52(3): 3-9. doi: 10.16567/j.cnki.1000-7008.2018.03.001
- 49. 唐爱玲. 振动辅助光催化抛光碳化硅机理研究 [硕士论文]. 沈阳工业大学; 2023.

 Tang A. Research on the Mechanism of Vibration Assisted Photocatalytic Polishing of Silicon Carbide (Chinese) [Master's thesis]. Shenyang University of Technology; 2023.
- 50. Zhu X, Gui Y, Fu H, et al. Photocatalytic assisted chemical mechanical polishing for silicon carbide using developed ceria coated diamond core-shell abrasives. Tribology International. 2024; 197: 109827. doi: 10.1016/j.triboint.2024.109827
- 51. Xiao H, Dai Y, Duan J, et al. Material removal and surface evolution of single crystal silicon during ion beam polishing. Applied Surface Science. 2021; 544: 148954. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.148954
- 52. Mi S, Toros A, Graziosi T, et al. Non-contact polishing of single crystal diamond by ion beam etching. Diamond and Related Materials. 2019; 92: 248-252. doi: 10.1016/j.diamond.2019.01.007

- 53. Yamamura K, Takiguchi T, Ueda M, et al. High-Integrity Finishing of 4H-SiC (0001) by Plasma-Assisted Polishing. Advanced Materials Research. 2010; 126-128: 423-428. doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.126-128.423
- 54. Deng H, Yamamura K. Atomic-scale flattening mechanism of 4H-SiC (0001) in plasma assisted polishing. CIRP Annals. 2013; 62(1): 575-578. doi: 10.1016/j.cirp.2013.03.028
- 55. Deng H, Ueda M, Yamamura K. Characterization of 4H-SiC (0001) surface processed by plasma-assisted polishing. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2014; 72: 1-7. doi: 10.1007/s00170-012-4430-7
- 56. 吉建伟, 山村和也, 邓辉. 面向单晶 SiC 原子级表面制造的等离子体辅助抛光技术. 物理学报. 2021; 70(6): 74-86. Ji J, Yamamura K, Deng H. Plasma assisted polishing technology for manufacturing single-crystal SiC atomic level surfaces (Chinese). Acta Physica Sinica. 2021; 70(6): 74-86.
- 57. Sun R, Yang X, Arima K, et al. High-quality plasma-assisted polishing of aluminum nitride ceramic. CIRP Annals. 2020; 69(1): 301-304. doi: 10.1016/j.cirp.2020.04.096
- 58. Deng H, Endo K, Yamamura K. Plasma-assisted polishing of gallium nitride to obtain a pit-free and atomically flat surface. CIRP Annals. 2015; 64(1): 531-534. doi: 10.1016/j.cirp.2015.04.002
- 59. Peguiron A, Moras G, Walter M, et al. Activation and mechanochemical breaking of C–C bonds initiate wear of diamond (110) surfaces in contact with silica. Carbon. 2016; 98: 474-483. doi: 10.1016/j.carbon.2015.10.098
- 60. Yamamura K, Emori K, Sun R, et al. Damage-free highly efficient polishing of single-crystal diamond wafer by plasma-assisted polishing. CIRP Annals. 2018; 67(1): 353-356. doi: 10.1016/j.cirp.2018.04.074
- 61. Luo H, Ajmal KM, Liu W, et al. Atomic-scale and damage-free polishing of single crystal diamond enhanced by atmospheric pressure inductively coupled plasma. Carbon. 2021; 182: 175-184. doi: 10.1016/j.carbon.2021.05.062
- 62. Liu N, Sugimoto K, Yoshitaka N, et al. Effects of polishing pressure and sliding speed on the material removal mechanism of single crystal diamond in plasma-assisted polishing. Diamond and Related Materials. 2022; 124: 108899. doi: 10.1016/j.diamond.2022.108899
- 63. Nestler K, Böttger-Hiller F, Adamitzki W, et al. Plasma Electrolytic Polishing An Overview of Applied Technologies and Current Challenges to Extend the Polishable Material Range. Procedia CIRP. 2016; 42: 503-507. doi: 10.1016/j.procir.2016.02.240
- 64. Huang Y, Wang C, Ding F, et al. Principle, process, and application of metal plasma electrolytic polishing: a review. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2021; 114(7-8): 1893-1912. doi: 10.1007/s00170-021-07012-7
- 65. Ma G, Li S, Liu X, et al. Combination of Plasma Electrolytic Processing and Mechanical Polishing for Single-Crystal 4H-SiC. Micromachines. 2021; 12(6): 606. doi: 10.3390/mi12060606
- 66. 张晨. SiC 单晶超声辅助电解液等离子体抛光仿真及实验研究 [硕士论文]. 西安理工大学; 2023. pp. 13-20. Zhang C. Simulation and Experimental Study on Ultrasonic Assisted Electrolyte Plasma Polishing of SiC Single Crystal (Chinese) [Master's thesis]. Xi'an University of Technology; 2023. pp. 13-20.
- 67. Liu N, Yi R, Deng H. Study of initiation and development of local oxidation phenomena during anodizing of SiC. Electrochemistry Communications. 2018; 89: 27-31. doi: 10.1016/j.elecom.2018.02.013
- 68. Chen Y, Yi J, Wang Z, et al. Experimental study on ultrasonic-assisted electrolyte plasma polishing of SUS304 stainless steel. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022; 124(7-8): 2835-2846. doi: 10.1007/s00170-022-10646-w
- 69. Sano Y, Watanabe M, Yamamura K, et al. Polishing Characteristics of Silicon Carbide by Plasma Chemical Vaporization Machining. Japanese Journal of Applied Physics. 2006; 45(10B): 8277. doi: 10.1143/jjap.45.8277
- 70. Nakahama Y, Kanetsuki N, Funaki T, et al. Etching characteristics of GaN by plasma chemical vaporization machining. Surface and Interface Analysis. 2008; 40(12): 1566-1570. doi: 10.1002/sia.2955
- 71. Yamamura K, Yamamoto Y, Deng H. Preliminary Study on Chemical Figuring and Finishing of Sintered SiC Substrate Using Atmospheric Pressure Plasma. Procedia CIRP. 2012; 3: 335-339. doi: 10.1016/j.procir.2012.07.058
- 72. Nakanishi Y, Mukai R, Matsuyama S, et al. Cause of Etch Pits during the High Speed Plasma Etching of Silicon Carbide and an Approach to Reduce their Size. Materials Science Forum. 2020; 1004: 161-166. doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.1004.161
- 73. Ueda M, Shibahara M, Zettsu N, et al. Effect of Substrate Heating in Thickness Correction of Quartz Crystal Wafer by Plasma Chemical Vaporization Machining. Key Engineering Materials. 2010; 447-448: 218-222. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.447-448.218

- 74. Fang Z, Zhang Y, Li R, et al. An efficient approach for atomic-scale polishing of single-crystal silicon via plasma-based atom-selective etching. International Journal of Machine Tools and Manufacture. 2020; 159: 103649. doi: 10.1016/j.ijmachtools.2020.103649
- 75. 房之栋. 大气压等离子体横向刻蚀抛光单晶硅晶圆的工艺研究 [硕士论文]. 哈尔滨工业大学; 2020. Fang Z. Study on the Process of Atmospheric Pressure Plasma Lateral Etching and Polishing of Single Crystal Silicon Wafers (Chinese) [Master's thesis]. Harbin Institute of Technology; 2020.
- 76. Zhang L, Wu B, Zhang Y, et al. Highly efficient and atomic scale polishing of GaN via plasma-based atom-selective etching. Applied Surface Science. 2023; 620: 156786. doi: 10.1016/j.apsusc.2023.156786
- 77. Liu W, Xiao Y, Zhang Y, et al. Highly efficient and atomic-scale smoothing of single crystal diamond through plasma-based atom-selective etching. Diamond and Related Materials. 2024; 143: 110840. doi: 10.1016/j.diamond.2024.110840

Article

Research progress of low-temperature plasma polishing technology in chip material processing

Hui Yan[†], Shuang Xue[†], Peiwen Guo[†], Jiale He, Guangning Wang, Yinlong Zeng, Longfei Qie, Ruixue Wang^{*}

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract: Low-temperature plasma polishing technology, by virtue of the plasma's highly ionized characteristics, can accurately remove tiny defects and impurities on the surface of chip materials, improve the flatness and finish of chip materials, reduce mechanical damage and subsurface damage, and has a high material removal rate. This paper reviews the application status, advantages and limitations of plasma polishing technologies in the field of chip material processing. The principles and applications of plasma-assisted polishing, plasma chemical vaporization machining, plasma electrolytic processing-mechanical polishing and plasma assisted selective etching are specifically discussed, and their advantages and limitations are analyzed. Finally, the development of plasma chip-polishing technology is prospected, aiming to provide a useful reference for the continuous improvement of chip manufacturing processes and the future development of the microelectronics industry.

Keywords: low-temperature plasma polishing; plasma-assisted polishing (PAP); plasma electrolytic processing-mechanical polishing (PEP-MP); plasma chemical vaporization machining (PCVM); plasma assisted selective etching (PASE)

^{*} Corresponding authors: Ruixue Wang, wrx@mail.buct.edu.cn

[†] Hui Yan, Shuang Xue, and Peiwen Guo contributed equally to this article.